

Docket No.: M&N-IT-458

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to the Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450, on the date shown below.

By: 

Date: December 17, 2003

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applic. No. : 10/608,620 Confirmation No.: 9872

Inventor : Harald Böttner et al.

Filed : June 27, 2003

TC/A.U. : 2812

Examiner : to be assigned

Docket No. : M&N-IT-458

Customer No. : 24131

Hon. Commissioner for Patents
Alexandria, VA 22313-1450

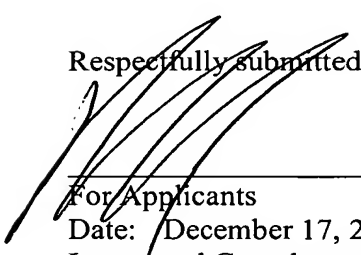
CLAIM FOR PRIORITY

Sir:

Claim is hereby made for a right of priority under 35 U.S.C. §119, based upon German Patent Application No. 102 30 080.1, filed June 27, 2002.

A certified copy of the above-mentioned foreign patent application is being submitted herewith.

Respectfully submitted,



For Applicants

Date: December 17, 2003

Lerner and Greenberg, P.A.

Post Office Box 2480

Hollywood, FL 33022-2480

Tel: (954) 925-1100

Fax: (954) 925-1101

/bb

RALPH E. LOCHER
REG. NO. 41,947

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 30 080.1

Anmeldetag: 27. Juni 2002

Anmelder/Inhaber: Infineon Technologies AG, München/DE

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung einer thermoelektrischen Schichtenstruktur und Bauelemente mit einer thermoelektrischen Schichtenstruktur

IPC: H 01 L 35/34

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. Juni 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag



Jerofsky

Verfahren zur Herstellung einer thermoelektrischen
Schichtenstruktur und Bauelemente mit einer
thermoelektrischen Schichtenstruktur

5

Die vorliegende Patentanmeldung betrifft Verfahren zur
Herstellung einer thermoelektrischen Schichtenstruktur gemäß
Anspruch 1 und Anspruch 14, sowie Bauelemente mit einer
thermoelektrischen Schichtenstruktur nach Anspruch 15 und
Anspruch 16.

10

Aus der DE 198 45 104 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung
von thermoelektrischen Wandlern (z.B. Peltier-Kühlern)
bekannt. Diese werden vorzugsweise auf Standardwafern der
Mikroelektronik, wie z.B. Si/SiO₂ hergestellt. Diesem Stand
der Technik kann nicht entnommen werden, wie ein Aufwachsen
von thermoelektrischen Materialien, insbesondere von
anisotropen V-VI-Materialien wie Bi₂Te₃, erreicht werden
kann, dass die bekannte Anisotropie gezielt für den Aufbau
von Bauelementen verwendet werden kann.

20

Von thermoelektrischen Bauelementen aus dem dafür wichtigsten
Material Bi₂Te₃ ist bekannt, dass Bi₂Te₃ ausschließlich
kristallographisch günstig ausgerichtet verarbeitet wird. Aus
den im Folgenden aufgeführten Veröffentlichungen ist
weiterhin bekannt, dass mittels Dünnschichttechniken -
Sputtern, Molekular-Strahl Beschichtungsverfahren, CVD, PVD
etc. - aufgebrachtes Material vorzugsweise mit der c-Achse
senkrecht zur Substratoberfläche aufwächst:

30

Zou, H. et al., "Preparation and characterisation of p-type
Sb₂Te₃ and n-type Bi₂Te₃ thin films grown by coevaporation",
J. Vac. Sci. Technol. A (2001), Vol. 19, No. 3, pp- 899-903;

35

Boikov, Yu. et al., "Layer by layer growth of Bi₂Te₃
epitaxial thermoelectric heterostructures", Proceedings 16th

International Conference on Thermoelectrics, Dresden,
Germany, August 1997, pp. 89-92;

5 Nurnus, J. et al., "Epitaxial Bismuthtelluride layers grown
on (111) Bariumfluoride substrates suitable for MQW-Growth",
Proceedings 18th International Conference on Thermoelectrics
(ICT), Baltimore, USA, (1999), pp. 696-699;

10 Venkatasubramanian, R. et al., "Thin-film thermoelectric
devices with high room-temperature figures of merit", Nature,
Vol. 43, 11. Oct. 2001, pp. 597-602.

Dies ist ungünstig, wenn für den Aufbau von
thermoelektrischen Bauelementen Strukturen und Technologien
15 wie in der erwähnten Offenlegungsschrift DE 198 45 104 A1 und
wie in der Veröffentlichung Böttner, H. et al., "New
Thermoelectric components in Micro-System-Technologies",
Proceedings 6th Workshop European Thermoelectric Society
(ETS), Freiburg, (2001) beschrieben, verwendet werden sollen.

20 Bei den bekannten Lösungen ist nachteilig, dass
thermoelektrische Bauelemente derzeit nicht auf übliche
Substrate mit Dünnschichtmethoden in eindeutig ausgerichteter
Weise (z.B. mit der c-Achse parallel zur Substratoberfläche)
25 aufgewachsen werden können. Ziel der Erfindung ist, die
bekannte Anisotropie der V-VI-Materialien vorteilhaft für den
Aufbau von Bauelementen eindeutig einzustellen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren zur
30 Herstellung einer thermoelektrischen Schichtenstruktur mit
den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

Durch die Verwendung einer Seed-Schicht oder mittels einer
auf dem Substrat aufgebracht Struktur wird das Wachstum
35 der V-VI Schicht so gesteuert, dass der Winkel zwischen der
Richtung der höchsten Leitfähigkeit der V-VI Schicht und des
Substrates größer als 0° ist. Somit liegt die Richtung der

3

höchsten Leitfähigkeit der V-VI Schicht nicht parallel zum Substrat, was für die Verwendung einer thermoelektrischen Schichtenstruktur in Bauelementen vorteilhaft ist.

Grundsätzlich kann aber auch eine andere Ausrichtung
5 vorteilhaft sein, wobei die Erfindung die gezielte Ausrichtung ermöglicht.

Bei einer vorteilhaften Ausgestaltung des Verfahrens beträgt der Winkel zwischen der Richtung der höchsten Leitfähigkeit
10 der V-VI Schicht und des Substrates zwischen 30° und 90° , insbesondere zwischen 85° und 90° .

Auch ist es vorteilhaft, wenn die Seed-Schicht texturiert ausgebildet ist. Unter texturiert wird hier verstanden, dass
15 eine Achse eines die Schicht bildenden Kristalls fest zu einer Bezugsachse oder -fläche angeordnet ist, die anderen Achsen des Kristalls aber beliebig ausgerichtet sein können, insbesondere auch gedreht sein können. In einfacher Weise lässt sich dies bewirken, wenn die Seed-Schicht
20 elektrochemisch abgeschieden wird und unterhalb oder oberhalb der V-VI Schicht angeordnet wird.

Vorteilhaft ist es, wenn mindestens eine Seed-Schicht eine Dicke von weniger als 500 nm, insbesondere von weniger als
25 100 nm aufweist. Durch die dünne Ausbildung der Seed-Schicht wird ein regelmäßiges Kristallwachstum sichergestellt.

Mit Vorteil wird mindestens eine Seed-Schicht in mindestens zwei räumlich getrennten Bereichen auf dem Substrat
30 angeordnet. Damit lässt sich ein besonders selektives Ätzen ermöglichen.

In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird auf der Oberfläche des
35 Substrats ein vertikal strukturiertes Muster aufgebracht, auf dem eine gezielt gerichtete Aufwachsung der V-VI Schicht erfolgen kann.

Dabei ist es besonders vorteilhaft, wenn vor dem Aufbringen des vertikal strukturierten Musters auf das Substrat, das Substrat um einen Winkel gegenüber der Vertikalen

5 verschwenkt wird. Mit Vorteil wird das Substrat (10) um einen Winkel so verschwenkt, dass die Hauptabscheiderichtung für die V-VI Schicht senkrecht auf einer Startwachstumsfläche des strukturierten Musters steht. Damit kann der Winkel zwischen der Richtung der höchsten Leitfähigkeit und der Substratebene
10 variiert werden.

Vorteilhafterweise wird dabei die (100)-Oberfläche eines Silizium-Wafers als Substrat zur Erzielung von schrägen Flächen als strukturiertem Muster anisotrop geätzt.

15

Auch ist es vorteilhaft, wenn nach Aufbringen der schrägen Flächen eine isolierende Schicht, insbesondere ein thermisches Oxid abgeschieden wird.

20 Bei einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird mindestens eine V-VI Schicht auf einem Substrat angeordnet, darüber wird dann eine Top-Seed Schicht angeordnet und anschließend erfolgt eine Temperung, so dass eine Ausrichtung der V-VI Schicht
25 dermaßen erfolgt, dass sich ausgehend von der Top-Seed Schicht eine Ausrichtung der zuvor regellosen Schicht in Richtung der kleinsten oder in Richtung der größten Leitfähigkeit im wesentlichen senkrecht zum Substrat ergibt.

30 Die Aufgabe wird auch durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 14 gelöst. Dabei erfolgt die Ausrichtung der mindestens einen V-VI Schicht relativ zu dem Substrat durch Anlegung eines elektrischen Feld so, dass der Winkel zwischen der Richtung der höchsten Leitfähigkeit der V-VI Schicht und
35 des Substrates (10) größer als 0° , insbesondere im wesentlichen 90° ist.

Dabei wird für die kristallographische Ausrichtung von thermoelektrischen Schichten während des Aufwachsens bei Dünnschichtprozessen, vorzugsweise beim Sputtern, während des Sputtervorgangs an die Substratelektrode ein zusätzliches elektrisches Feld angelegt. Dadurch wird eine Wachstumsausrichtung in Richtung maximaler elektrischer Leitfähigkeit bevorzugt. Dies ist z.B. im Falle von Bi_2Te_3 wegen seiner anisotropen thermoelektrischen Eigenschaften von Bedeutung. Durch das zusätzliche elektrische Feld wird die Wachstumsausrichtung in Richtung der bevorzugten a-Achse von Bedeutung.

Vorteilhafterweise wird die Ausrichtung der Richtung der höchsten Leitfähigkeit durch Anlegung eines elektrischen Feldes unterstützt.

Die Aufgabe wird auch durch ein Bauelement mit dem Merkmalen des Anspruchs 15 gelöst. Ein solches Bauelement, insbesondere ein Peltier-Kühler, einem Thermogenerator oder einem Thermopile (Wandler von thermischer Strahlung in elektrische Spannung), weist eine thermoelektrischen Schichtenstruktur auf, die nach einem der erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt ist.

Die Aufgabe wird auch durch ein Bauelement mit den Merkmalen des Anspruchs 16 gelöst, bei dem mindestens eine V-VI Schicht so angeordnet ist, dass der Winkel zwischen der Richtung der höchsten Leitfähigkeit der V-VI Schicht und des Substrates (10) größer als 0° , insbesondere im wesentlichen 90° ist.

Die Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die Figuren der Zeichnungen an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1a Wachstum einer Bi_2Te_3 Schicht auf einem strukturierten Substrat;

Fig. 1b Wachstum einer Bi_2Te_3 Schicht auf einem unstrukturierten Substrat gemäß einer ersten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens;

5 Fig. 2 anisotrop geätztes Substrat gemäß einer zweiten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens;

10 Fig. 3a Neigung eines strukturierten Substrates als erster Schritt einer dritten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens;

Fig. 3b Abscheidung von Bi_2Te_3 auf dem geneigten Substrat als zweiter Schritt der dritten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens;

15 Fig. 4a erster Schritt einer vierten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens;

20 Fig. 4b zweiter Schritt einer vierten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens.

25 Im Folgenden werden Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens und des erfindungsgemäßen Bauelements mit Bi_2Te_3 als V-VI Material beschrieben. Grundsätzlich sind aber auch andere V-VI Materialien, insbesondere $(\text{Bi}, \text{Sb})_2 (\text{Te}, \text{Se})_3$ Verbindungen verwendbar.

Ausführungsform 1:

30 Insbesondere für n-dotiertes Bi_2Te_3 mit stark anisotroper elektrische Leitfähigkeit mit einem Faktor vier zwischen der a-Achsen/c-Achsen-Richtung (siehe Fig. 1a und 1b) ist der Start des Wachstums mit einer Schicht der höchsten elektrischen Leitfähigkeit in Wachstumsrichtung, also
35 parallel zur a-Achse für die Nutzung in oben erwähnten Bauelementen wichtig. Die Bauelemente werden nach der Herstellung so betrieben, dass die Stromrichtung im

wesentlichen senkrecht zum Substrat 10 liegt, so dass die Ausrichtung der Stromleitfähigkeit wichtig ist.

Gerichtetes Wachstum gelingt mit einer elektrochemischen Startschicht, die in Richtung höchster Leitfähigkeit (α -Ebene von Bi_2Te_3) senkrecht zu bestimmten Substraten bei Einhaltung bestimmter experimenteller Bedingungen wächst. Dies ist aus den folgenden Veröffentlichungen bekannt:

- 10 Fleurial, J.P. et al., "Development of thick film thermoelectric microcoolers using electrochemical deposition", Mat. Res. Soc. Symp. (1999), Vol. 545, pp. 493-500;
- 15 Magri, P. et al., "Synthesis, properties and performances of electrodeposited bismuth tellurid films", J. Mater. Chem., 1996, 6(5), pp. 773-779.

Die weiteren Schichten wachsen z.B. beim Einsatz von physikalischen Beschichtungsverfahren wie etwa Sputterverfahren, in der Art eines topotaktischen Wachstums in der vorgegebenen Richtung weiter. Das Ergebnis ist ein Material für die Nutzung der Bauelemente entsprechend dem in der erwähnten Offenlegungsschrift beschriebenen Aufbau.

In Fig. 1a ist schematisch das Wachstum von Bi_2Te_3 auf einem kristallographisch angepassten Substrat aus Bariumfluorid dargestellt. Das Substrat 10 hat wie das thermoelektrische Halbleitermaterial eine hexagonale Anordnung der Atome in der entsprechenden Oberfläche. Das Material wird also bei passender Prozessführung vorzugsweise in gleicher kristallographischer Ordnung wegen der so vorgegebenen Strukturbeziehung anwachsen. In Wachstumsrichtung der c -Achse hat das Material eine elektrische Leitfähigkeit σ_c , die um einen Faktor vier schlechter ist als die Leitfähigkeit σ_a parallel zur Oberfläche des Substrates, damit also senkrecht zur Wachstumsrichtung.

Somit beträgt der Winkel α zwischen der Richtung mit der höchsten Leitfähigkeit (a-Achse) und dem Substrat 10 0° , d.h. die Leitfähigkeit ist parallel zum Substrat 10 am größten, was unerwünscht ist. Der Winkel α wird hier als kleinster Winkel zwischen der a-Achse und der Ebene des Substrates 10 in Richtung der Projektion der a-Achse auf die Ebene verstanden, d.h. der Winkel kann zwischen 0° und 90° liegen.

10 Der Betrieb eines auf einem solchen Substrat aufgebauten Bauelementes erfolgt entsprechend der DE 198 45 104 A1 vorzugsweise in Wachstumsrichtung der c-Achse. Dies ist in Bezug auf die notwendige Ausnutzung guter elektrischer Leitfähigkeit ungünstig. Aus Gründen der Übersichtlichkeit 15 wird in Fig. 1a und allen weiteren Fig. auf die Darstellung der Metallkontakte für die Bauelemente verzichtet.

Soll entsprechend die Richtung bester elektrischer Leitfähigkeit für den Betrieb eines Bauelementes aus diesem anisotropen Material genutzt werden, muss das Wachstum auf 20 einem Substrat so erfolgen, dass das Material in Richtung der a-Achse wächst.

Nach der ersten Ausführungsform des erfindungsgemäßen 25 Verfahrens gelingt dieses Wachstum vorzugsweise auf einem Substrat ohne Strukturbeziehung, indem zunächst eine thermoelektrische Bottom-Seed Schicht 14 elektrochemisch abgeschieden wird, was in Fig. 1b dargestellt ist. Diese Schicht wird hier als Bottom-Seed Schicht 14 bezeichnet, da sie unterhalb der V-VI Schicht 11 angeordnet ist. In der 30 vierten Ausführungsform (Fig. 4a, 4b) wird eine Top-Seed Schicht 13 verwendet, die oberhalb der V-VI Schicht 11 angeordnet ist. Wichtig ist, dass beide Seed-Schichten 13, 14 dazu dienen, die Ausrichtung des Wachstums der V-VI Schicht 11 in Richtung der a-Achse zu steuern. Die Seed-Schichten 13, 35 14 sind dabei dünn ausgebildet, d.h. weniger als 500 nm, insbesondere weniger als 100 nm. Die Seed-Schichten 13, 14

können aus dem gleichen Material bestehen, wie das Substrat, wobei die Kristallstruktur anders ausgebildet ist.

Die Bottom-Seed Schicht 14 wird sich vorzugsweise in Richtung maximaler elektrischer Leitfähigkeit orientieren, d.h. der a-Achse. Der Winkel α zwischen der Richtung der höchsten Leitfähigkeit (a-Achse) und dem Substrat 10 beträgt hier im Idealzustand 90° , bei herstellungsbedingten Abweichungen beträgt er immer noch im wesentlichen 90° .

Damit entsteht in Bezug auf die oben erwähnte Nutzrichtung die Schicht bester thermoelektrischer Eigenschaften. Bei damit durch die Bottom-Seed Schicht 14 vorgegebene Orientierung richtet sich nachfolgend abgeschiedenes Material nach dieser Orientierung. Diese nachfolgende Abscheidung kann mit üblichen PVD- oder CVD-Methoden durchgeführt werden.

Ausführungsform 2:

In einer zweiten Ausführungsform wird die üblicherweise plane Substratoberfläche, siehe auch die DE 198 45 104 A1, durch ein regelmäßiges Höhenmuster, d.h. ein vertikales Muster strukturiert. Dazu wird z.B. die Oberfläche des (100)-Si-Wafers anisotrop trocken oder nassgeätzt, um z.B. ein dachziegelförmiges Muster mit vielen schrägen Flächen zu erzielen. Dies ist in schematischer Weise in Fig. 2 dargestellt. Als Ergebnis bilden sich gegeneinander geneigte Strukturen. Nach der Ätzung wird ein Isolator auf dem Silizium abgeschieden, z.B. thermisches Oxid. Die Ätztiefe wird im Bereich von sub- μm bis μm liegen. Als Ätzmittel dient z.B. 0,01 n HNO_3 .

Die geneigten Flächen bewirken nach dem bekannten Stand der Technik ein Aufwachsen der c-Achse der Bi_2Te_3 Kristalle 11 senkrecht zu diesen geneigten Flächen. Das weitere Schichtwachstum der V-VI Schicht richtet sich dann nach dieser ersten Wachstumsschicht aus. Dies bewirkt schließlich,

10

dass in Bezug auf die ursprüngliche Substratoberfläche sich die Bi_2Te_3 Kristalle im Wesentlichen um den Ätzwinkel gekippt ausrichten. Der Winkel α zwischen der a-Achse und der Ebene des Substrats 10 ist größer als 0° und kleiner als 90° , im
5 vorliegenden Beispiel ca. 30° .

Dies stellt für die thermoelektrische Effektivität des Materials in Richtung senkrecht zur ursprünglichen Substratoberfläche eine deutliche Verbesserung dar.

10

Fig. 2 zeigt schematisch das gerichtete Wachstum mit Hilfe des anisotrop geätzten Substrates 10. Auf die Darstellung des Anwachsens in den Ätzvertiefungen wurde für diese schematische Darstellung verzichtet.

15

Ausführungsform 3:

In der dritten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die üblicherweise plane Oberfläche des Substrates 10 wie in der zweiten Ausführungsform durch ein
20 regelmäßiges Höhenmuster strukturiert, wobei aber das Substrat 10 gegenüber der Senkrechten um einen Winkel β gekippt ist. Analog zur zweiten Ausführungsform wird die Oberfläche des (100)-Si-Wafers anisotrop trocken oder
25 nassgeätzt, um z.B. ein dachziegelförmiges Muster zu erzielen, wie dies in Fig. 3a und 3b dargestellt ist.

In Fig. 3a ist eine mit Schrägen versehene Substrat 10 dargestellt (analog Fig. 3), das um einen Winkel β gegenüber
30 der Senkrechten verschwenkt ist.

Die Hauptrichtung X der nachfolgenden Abscheidung der Bi_2Te_3 Kristalle 11 (siehe Fig. 3b) liegt senkrecht, d.h. in die Schrägen hinein. Die Hauptabscheidungsrichtung X steht
35 senkrecht auf einer Startwachstumsfläche 12 der aufgetragenen Struktur.

11

Nach der Ätzung wird ein Isolator auf dem Silizium abgeschieden z.B. thermisches Oxid. Die Ätztiefe wird im Bereich von sub- μm bis μm liegen.

- 5 Durch das Schrägen-Muster unterscheidet sich der Winkel α zwischen dem Substrat 10 und der a-Achse von denen der zweiten Ausführungsform. Als Ergebnis bilden sich Strukturen mit vorzugsweise einem rechten Winkel an der Spitze und Verhältnissen der Schenkel zueinander von vorzugsweise $> 2:1$.

10

Die so geneigten Flächen bewirken nach dem bekannten Stand der Technik ein Aufwachsen von Bi_2Te_3 Kristalle 11 wie eingezeichnet, wenn der Wafer während des Schichtwachstums von Bi_2Te_3 so geneigt eingebaut wird, dass die

15

Hauptabscheiderichtung X senkrecht auf der Startwachstumsfläche 12 steht. Dies bewirkt schließlich, dass in Bezug auf die ursprüngliche Substratoberfläche sich die Kristalle gekippt ausrichten. Nach einer solchen Ausrichtung des Wachstums in einer Startfläche wachsen die weiteren

20

Schichten mit der vorgegebenen Richtung weiter. Damit kann nach der Ausrichtung dieser Struktur als Seed-Schicht der Wafer in die optimale Ausrichtung für ein schnelles Wachstum geneigt werden. D.h. der Wafer wird vorzugsweise mit seiner ursprünglichen Oberfläche senkrecht zur Hauptrichtung der

25

Abscheidung ausgerichtet. Dies stellt im Vergleich zu dem in Fig. 1a gezeichneten üblichen Wachstum für die thermoelektrische Effektivität des Materials in Richtung senkrecht zur ursprünglichen Substratoberfläche eine

30

deutliche Verbesserung dar. Durch die Wahl des Winkels β kann die Richtung der a-Achse in weiten Grenzen beeinflusst werden. Es lassen sich Neigungswinkel α im Bereich von größer 0° bis 90° erzielen.

Ausführungsform 4

Die vierte Ausführungsform ist eine Abwandlung der ersten
5 Ausführungsform, da ebenfalls von einem unstrukturierten
Substrat 10 ausgegangen wird.

Es wird dann zunächst eine ungeordnete Schicht des
thermoelektrischen Materials, z.B. aus Bi_2Te_3 abgeschieden,
10 wie z.B. in dem oben zitierten Artikel von Böttner et al.
beschrieben. Solche Schichten aus dem thermoelektrischen
Material (z.B. Bi_2Te_3) lassen sich z.B. auf Schichten, wie
von Nurnus et al. beschrieben abscheiden.

15 Um dies für eine Ausrichtung des thermoelektrischen Materials
nach einem regellosen Wachstum zu nutzen, wird nach einigen
wenigen sub- μm bis μm Aufsputtern von Bi_2Te_3 eine
kristallographisch ausgerichtete Top-Seed Schicht 13
abgeschieden, wobei anschließend getempert wird.

20 Bei dem Tempervorgang richtet sich die thermoelektrische
Schicht von oben beginnend an der Top-Seed Schicht 13 nach
unten aus. Dann wird die Top-Seed Schicht 13 abgeätzt, und es
wird weiter Bi_2Te_3 aufgesputtert. Die weiteren Schichten
wachsen dann entsprechend der durch die Top-Seed Schicht 13
25 vorgegebenen Ausrichtung.

In Fig. 4a ist der Zustand vor dem Tempern dargestellt. Auf
dem Substrat 10 ist die Bi_2Te_3 Schicht 11' angeordnet, über
der die Top-Seed Schicht 13 angeordnet ist. Die Bi_2Te_3
30 Schicht 11' ist in diesem Zustand noch nicht in Richtung der
elektrischen Leitfähigkeit ausgerichtet.

Dies erfolgt nach dem Tempern, was in Fig. 4b dargestellt
ist. Die a-Achse der besseren elektrischen Leitfähigkeit in
35 der Bi_2Te_3 Schicht 11'' liegt dann im wesentlichen senkrecht
zum Substrat 10, wie analog in Fig. 1b dargestellt. Das
Tempern erfolgt in einem Temperaturbereich von 250 bis 500

13

°C, bevorzugt bei 300 °C. Die Dauer des Tempern hängt von der Schichtdicke ab, so dass Temperdauern von einer halben Minute bis ca. zehn Tagen möglich sind. Eine vorteilhafte Temperdauer beträgt ca. 5 h bei 300 °C.

5

Die Erfindung beschränkt sich in ihrer Ausführung nicht auf die vorstehend angegebenen bevorzugten Ausführungsbeispiele. Vielmehr ist eine Anzahl von Varianten denkbar, die von dem erfindungsgemäßen Verfahren auch bei grundsätzlich anders gearteten Ausführungen Gebrauch machen.

10

Bezugszeichenliste

	10	Substrat
	11, 11', 11''	Bi ₂ Te ₃ Schicht
5	12	Startwachstumsfläche
	13	Top-Seed Schicht
	14	Bottom-Seed Schicht
	a-Achse	Richtung der maximalen elektrischen Leitfähigkeit
10	c-Achse	Richtung der minimalen elektrischen Leitfähigkeit
	α	Winkel zwischen der Richtung der maximalen elektrischen Leitfähigkeit und der Ebene des Substrates
15	β	Winkel des Substrates gegenüber der Vertikalen
	σ	elektrische Leitfähigkeit

1. Verfahren zur Herstellung einer thermoelektrischen Schichtenstruktur auf einem Substrat mit mindestens einer elektrisch anisotrop leitenden V-VI Schicht, insbesondere einer (Bi, Sb)₂ (Te, Se)₃ Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine V-VI Schicht (11, 11', 11'') mittels einer Seed-Schicht (13, 14) oder mittels einer auf dem Substrat (10) aufgetragenen Struktur relativ zu dem Substrat (10) so angeordnet wird, dass der Winkel (α) zwischen der Richtung der höchsten Leitfähigkeit (a-Achse) der V-VI Schicht (11, 11', 11'') und des Substrates (10) größer als 0° ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Winkel (α) zwischen der Richtung der höchsten Leitfähigkeit (a-Achse) der V-VI Schicht (11, 11', 11'') und des Substrates (10) zwischen 30° und 90° beträgt, insbesondere zwischen 85° und 90°.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Seed-Schicht (13, 14) texturiert ausgebildet ist.

4. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Seed-Schicht (13, 14) eine Dicke von weniger als 500 nm, insbesondere von weniger als 100 nm aufweist.

5. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine Seed-Schicht (13, 14) in mindestens zwei räumlich getrennten Bereichen auf dem Substrat (10) angeordnet wird.

6. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Seed-Schicht (13, 14) elektrochemisch abgeschieden wird und unterhalb oder oberhalb der V-VI Schicht (11, 11', 11'')

angeordnet wird.

7. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass auf der Oberfläche des Substrats
5 (10) ein vertikal strukturiertes Muster aufgebracht wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass vor dem Aufbringen des vertikal strukturierten Musters auf das Substrat (10), das Substrat
10 (10) um einen Winkel (β) gegenüber der Vertikalen verschwenkt wird.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat (10) um einen Winkel
15 (β) so verschwenkt wird, dass die Hauptabscheiderichtung (X) für die V-VI Schicht (11, 11', 11'') senkrecht auf einer Startwachstumsfläche (12) des strukturierten Musters steht.

10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass die (100)-Oberfläche
20 eines Silizium-Wafers als Substrat (10) zur Erzielung von schrägen Flächen als strukturiertem Muster anisotrop geätzt wird.

11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass nach Aufbringen der
25 schrägen Flächen eine isolierende Schicht, insbesondere ein thermisches Oxid abgeschieden wird.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass
30

a) mindestens eine V-VI Schicht (11') auf einem Substrat (10) angeordnet wird,
35

b) darüber eine Top-Seed Schicht (13) angeordnet wird und

c) anschließend eine Temperung erfolgt, so dass eine Ausrichtung der V-VI Schicht (11'') dermaßen erfolgt, dass sich ausgehend von der Top-Seed Schicht (13) eine Ausrichtung der Richtung der größten Leitfähigkeit (a-Achse) oder der kleinsten Leitfähigkeit (c-Achse) im wesentlichen senkrecht zum Substrat (10) ergibt.

13. Verfahren nach einem vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausrichtung der Richtung der höchsten Leitfähigkeit durch Anlegung eines elektrischen Feldes unterstützt wird.

14. Verfahren zur Herstellung einer thermoelektrischen Schichtenstruktur mit mindestens einer elektrisch anisotrop leitenden V-VI Schicht, insbesondere einer (Bi, Sb)₂ (Te, Se)₃ Schicht auf einem Substrat, dadurch gekennzeichnet, dass die Ausrichtung der mindestens einen V-VI Schicht relativ zu dem Substrat (10) durch Anlegung eines elektrischen Feld so erfolgt, dass der Winkel (α) zwischen der Richtung der höchsten Leitfähigkeit (a-Achse) der V-VI Schicht und des Substrates (10) größer als 0°, insbesondere im wesentlichen 90° ist.

15. Bauelement, insbesondere ein Peltier-Kühler, ein Thermogenerator oder ein Thermopile, mit einer thermoelektrischen Schichtenstruktur hergestellt nach einem Verfahren gemäß den Ansprüche 1 bis 12.

16. Bauelement mit einer thermoelektrischen Schichtenstruktur auf einem Substrat mit mindestens einer elektrisch anisotrop leitenden V-VI Schicht, insbesondere einer (Bi, Sb)₂ (Te, Se)₃ Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine V-VI Schicht (11, 11', 11'') so angeordnet ist, dass der Winkel (α) zwischen der Richtung der höchsten Leitfähigkeit (a-Achse) der V-VI Schicht (11, 11', 11'') und

18

des Substrates (10) größer als 0° , insbesondere im wesentlichen 90° ist.

Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung einer thermoelektrischen
Schichtenstruktur und Bauelemente mit einer
5 thermoelektrischen Schichtenstruktur

Die Erfindung begriffte ein Verfahren zur Herstellung einer thermoelektrischen Schichtenstruktur auf einem Substrat mit mindestens einer elektrisch anisotrop leitenden V-VI Schicht,
10 insbesondere einer $(\text{Bi}, \text{Sb})_2 (\text{Te}, \text{Se})_3$ Schicht, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine V-VI Schicht (11, 11', 11'') mittels einer Seed-Schicht (13, 14) oder mittels einer auf dem Substrat (10) aufgetragenen Struktur relativ zu dem Substrat (10) so angeordnet wird, dass der
15 Winkel (α) zwischen der Richtung der höchsten Leitfähigkeit (a-Achse) der V-VI Schicht (11, 11', 11'') und des Substrates (10) größer als 0° ist. Auch kann die Ausrichtung mittels eines elektrischen Feldes erfolgen. Die Erfindung betrifft auch Bauelemente, bei denen der Winkel (α) zwischen der
20 Richtung der höchsten Leitfähigkeit (a-Achse) der V-VI Schicht (11, 11', 11'') und des Substrates (10) größer als 0° ist. Damit kann die bekannte Anisotropie der V-VI-Materialien vorteilhaft für den Aufbau von Bauelementen verwendet werden.

25
Fig. 1b

Fig. 1a

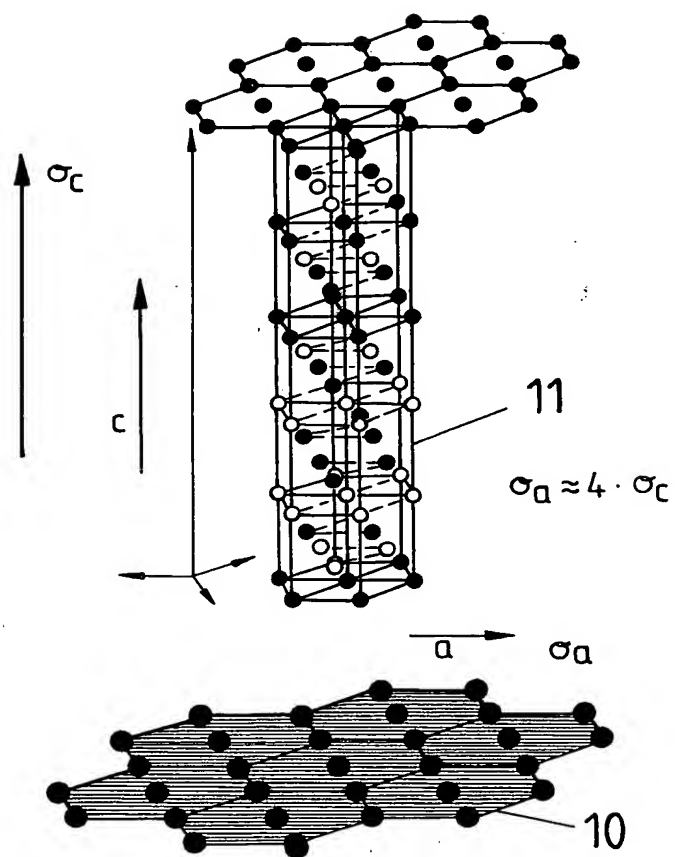


Fig. 1b

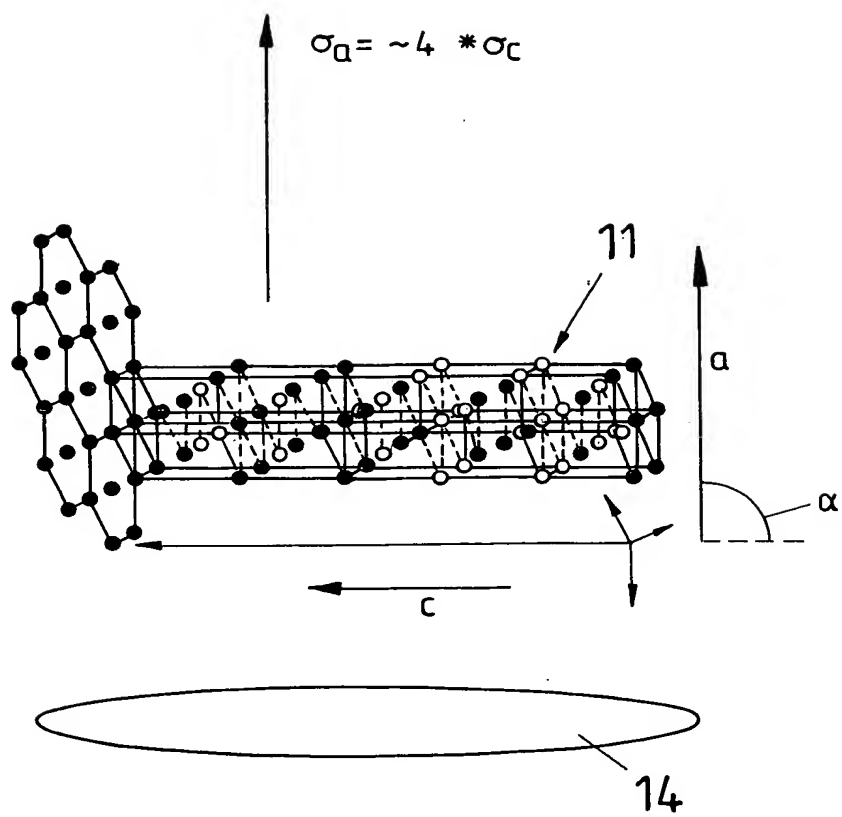


Fig. 2

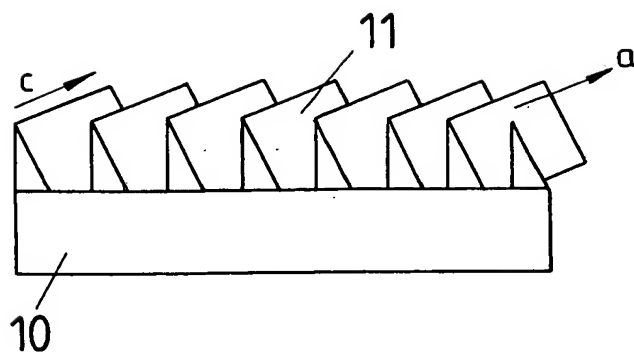


Fig. 3a

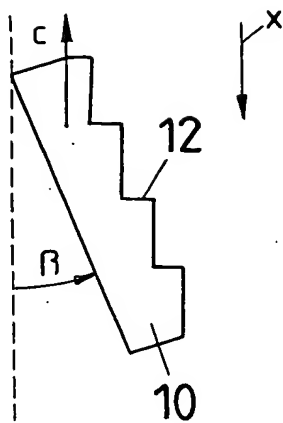


Fig. 3b

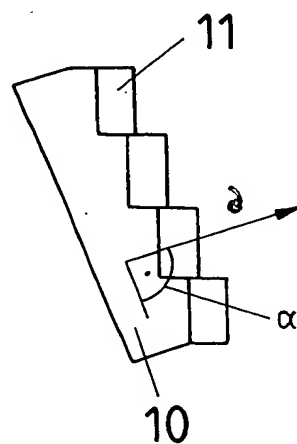


Fig. 4a

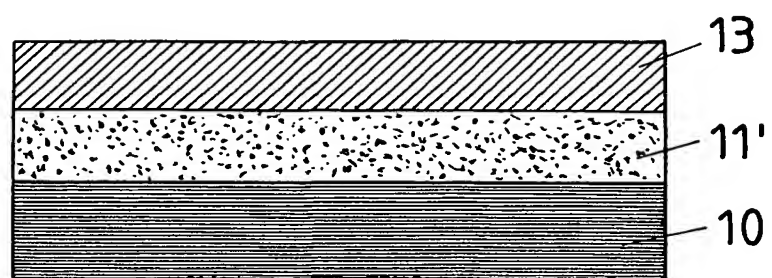


Fig. 4b

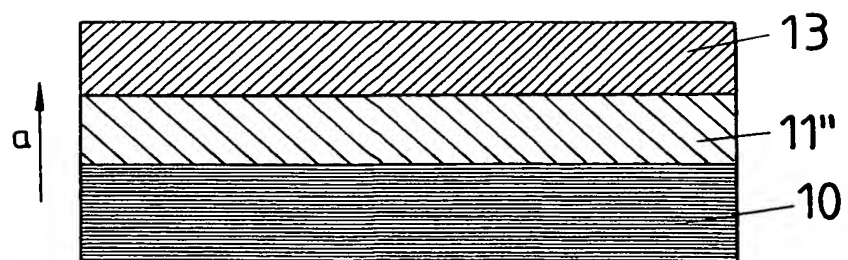


Fig. 1b

